

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-236699

(43)公開日 平成11年(1999) 8 月31日

(51)Int.Cl.⁶
C 2 5 D 15/02
A 0 1 N 59/16
A 6 1 L 2/16

識別記号

F I
C 2 5 D 15/02 E
A 0 1 N 59/16 Z
A 6 1 L 2/16 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-40609

(22)出願日 平成10年(1998) 2 月23日

(71)出願人 000001199
株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区脇浜町 1 丁目 3 番18号
(72)発明者 井戸 秀和
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72)発明者 加藤 淳
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72)発明者 漆原 亘
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(74)代理人 弁理士 小谷 悦司 (外 1 名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐摩耗性と抗菌性に優れた表面処理金属材料およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐摩耗性と抗菌性の両特性に優れ、保冷蔵車の床や壁、食品産業用機械部品、食品や医療品の台車、昇降台、敷居等の素材として有用な表面処理金属材料、およびこの様な表面処理金属材料を製造する為の方法を提供する。

【解決手段】 金属材料の表面に被覆層が形成された表面処理金属材料であって、前記被覆層は、混合原子価状態で且つ価電子帯準位が水／酸素の平衡準位よりも貴である半導体粒子を分散した電気めっき層である。また、上記した様な本発明の表面処理金属材料を製造するに当たっては、価電子帯準位が水／酸素の平衡準位よりも貴である半導体粒子を分散した電気めっき浴を用い、還元性雰囲気中で電気めっき層を被覆することにより前記半導体粒子を混合原子価状態とすれば良い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属材料の表面に被覆層が形成された表面処理金属材料であって、前記被覆層は、混合原子価状態で且つ価電子帯準位が水／酸素の平衡準位よりも貴である半導体粒子を分散した電気めっき層であることを特徴とする耐摩耗性と抗菌性に優れた表面処理金属材料。

【請求項2】 前記金属めっき層は、NiまたはNi基合金を主体とするものである請求項1に記載の表面処理金属材料。

【請求項3】 前記半導体粒子は、三酸化タングステンを主体とする粒子である請求項1または2に記載の表面処理金属材料。

【請求項4】 三酸化タングステンのめっき層に対する含有量が0.1重量%以上である請求項3に記載の表面処理金属材料。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の表面処理金属材料を製造するに当たり、価電子帯準位が水／酸素の平衡準位よりも貴である半導体粒子を分散した電気めっき浴を用い、還元性雰囲気で電気めっき層を被覆することにより前記半導体粒子を混合原子価状態とすることを特徴とする表面処理金属材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば保冷庫の床や壁、食品産業用機械部品、食品や医療品の台車、昇降台、敷居、更には食品倉庫や厨房、トイレのドアノブ、スイングドア、ラッチ等の様に、抗菌性と共に耐摩耗性にも優れていることが要求される素材として有用な表面処理金属材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】上記の様な各種用途に使用される素材としては、抗菌性と共に耐摩耗性にも優れていることが要求されるが、これまでその両特性を兼備した金属材料については、開発されていないのが実情である。

【0003】部材に抗菌性を付与する技術として、例えば特開平8-215293号には、 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 等のn型半導体酸化物からなる物質と銀とを互いに接してなる層を、基材表面に形成した抗菌部材について提案されている。また特開平9-195061号には、 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 等の半導体酸化物をクロメート皮膜中に分散させることによって、抗菌性を付与する技術が開示されている。更に、特開平9-157860号には、Co、Ag、Cu、 TiO_2 等を抗菌剤としてNiめっき等に分散させる技術について提案されている。

【0004】しかしながら、これらの技術は抗菌性を付与することだけを考慮してなされたものであって、皮膜の耐摩耗性の点では十分とはいえず、皮膜が摩耗することによって抗菌性付与効果が早期に消滅してしまうという事態が生じる。また上記特開平9-157860号に

開示された分散めっき層では、 TiO_2 等の分散材（抗菌剤）に導電性がないものであるので、めっき素材との親和性が悪く、分散材が剥落してその分散効果が早期に消失するという問題もあった。

【0005】尚、銀、銅または TiO_2 等を含む塗料をステンレス鋼表面に塗布したり、銅をステンレス鋼自体に含有させたいわゆる抗菌性ステンレス鋼も知られているが、この抗菌性ステンレス鋼は抗菌性付与効果および耐摩耗性の少なくともいずれかの特性が不十分である。

【0006】一方、Niめっき層等の耐摩耗性を向上させる技術として、めっき層中に炭化珪素、窒化ホウ素、酸化アルミニウム等の分散材を共析させた技術も知られているが、これらの技術は専ら硬度や耐摩耗性の向上を図ったものであり、上記した抗菌性付与については全く考慮されていないものであり、また上記した抗菌性付与技術とは両立させて適用できないものである。

【0007】上述の如く、耐摩耗性と抗菌性の両特性を兼備した材料は、開発されておらず、こうした技術の開発が望まれているのが実情である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、耐摩耗性と抗菌性の両特性に優れ、上記した各種用途に使用される素材として有用な表面処理金属材料、およびこの様な表面処理金属材料を製造する為の方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明の表面処理金属材料とは、金属材料の表面に被覆層が形成された表面処理金属材料であって、前記被覆層は、混合原子価状態で且つ価電子帯準位が水／酸素の平衡準位よりも貴である半導体粒子を分散した電気めっき層である点に要旨を有するものである。

【0010】上記表面処理金属材料において、前記金属めっき層は、NiまたはNi基合金を主体とするものであることが好ましい。

【0011】また前記半導体粒子としては、三酸化タングステンを主体とする粒子が代表的なものとして挙げられ、この三酸化タングステンをを用いた場合には、その分散効果を発揮させる為には、めっき層に対する含有量が0.1重量%以上であることが好ましい。

【0012】一方、上記した様な本発明の表面処理金属材料を製造するに当たっては、価電子帯準位が水／酸素の平衡準位よりも貴である半導体粒子を分散した電気めっき浴を用い、還元性雰囲気中で電気めっき層を被覆することにより前記半導体粒子を混合原子価状態とすれば良い。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明者らは、耐摩耗性と抗菌性の両特性を兼備させる為の手段について様々な角度から

検討した。その結果、混合原子価状態で且つ価電子帯準位が水／酸素の平衡準位よりも貴である半導体粒子を分散した電気めっき層を、金属材料の表面に被覆層として形成すれば、耐摩耗性と抗菌性のいずれの特性も優れた表面処理金属材料が実現できることを見出し、本発明を完成した。本発明が完成された経緯に沿って、本発明の作用について説明する。

【0014】本発明者らが検討したところによると、次のことを明らかにした。即ち、混合原子価状態をとる半導体粒子としては、三酸化タングステン (WO_3) を挙げることで、こうした半導体粒子を用いた場合には、酸化チタン等の様に混合原子価状態をとらない半導体粒子（この意味については後述する）を用いた場合と比べて、その粒子とめっき素材との親和性が向上し、これによってめっき層の耐摩耗性を格段と向上できたのである。

【0015】上記の様な半導体粒子を用いることによって該粒子とめっき素材との親和性が向上した理由については、その全てを説明し得た訳ではないが、次の様に考えることができた。即ち、混合原子価状態とは、例えば WO_3 の場合にはWの5価と6価が共存した状態であるが、こうした状態であると電気伝導性が生じるので WO_3 粒子表面からめっき金属の電析が可能となり、その結果として分散材としての WO_3 粒子とめっき金属との親和性が向上するものと考えられることができる。

【0016】半導体粒子において上記の様な混合原子価状態を達成するには、例えば WO_3 粒子の場合には、カソード上で電気めっき中に共析するときに、その表面を還元されればその一部が5価の原子価となって混合原子価状態となる。半導体粒子の混合原子価状態を実現する為の手段としては、電気めっきによって被覆層を形成すれば、電気めっき中に水素が発生する還元性雰囲気になるので、こうした雰囲気に WO_3 粒子を晒せば半導体粒子は混合原子価状態となる。但し、半導体粒子を還元性雰囲気に晒せばその全てが、混合原子価状態となるのではなく、上記した酸化チタンでは還元性雰囲気に晒しても混合原子価状態とはならない。即ち、本発明では、酸化チタンの様な半導体粒子を混合原子価状態をとらない半導体粒子として、本発明で用いる半導体粒子と区別しているのである。

【0017】電気めっき中に分散される上記半導体粒子は、その価電子帯準位が水／酸素の平衡準位よりも貴とすることによって、優れた抗菌性を発揮することができる。こうした抗菌性付与効果は、光触媒作用によるものであるが、その原理は次の通りである。半導体粒子の価電子帯準位が水／酸素の平衡準位よりも貴である場合には、酸素が発生することになる。例えば WO_3 は、バンドギャップが3.2 eVの半導体であり、波長388 nmの紫外光を吸収することになる。そして光が吸収されて生成した正孔と電子のうちの電子は、周囲の電気めっ

き層が金属であるのでその中に移動することになり、正孔と電子がより完全に分離される。その結果として、 WO_3 単独で用いる場合（即ち、周囲に金属めっき層が存在しない場合）に比べて、光化学反応の収率が高くなる。こうした観点からしても、本発明における抗菌性付与効果は、従来技術と比べて更に効果的なものである。そしてこうして生じた電子は上記酸素分子と反応して、 $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$ の反応によって O_2^- が生じる。こうして生じた O_2^- は、 $\text{O}_2^- + h^+ \rightarrow 2\text{O}$ の反応によって原子状酸素を生じ、この原子状酸素が優れた抗菌性を発揮する。

【0018】本発明で用いる半導体粒子は、混合原子価状態で且つ価電子帯準位が水／酸素の平衡準位よりも貴であるという要件を満足すれば上記した効果が発揮できるのであるが、こうした半導体粒子としては上記した WO_3 に限らず、例えば MoS_2 も挙げるができる。但し、最も好ましい半導体粒子は、 WO_3 である。また本発明の表面被覆金属材料は、少なくとも上記要件を満足する半導体粒子が主体として電気めっき層中に分散されていればその効果が発揮されるが、分散させる半導体粒子として混合原子価状態をとらない半導体粒子が一部共存していても良い。

【0019】上記金属材料の表面に被覆層として形成する金属めっきとしては、電気めっきであれば良くその種類については限定するものではないが、例えばNi, Cr, 亜鉛, 錫, 鉄, 銅の各種電気めっき、およびこれらの金属を基とする電気合金めっき等を挙げることができるが、このうち耐摩耗性の観点からして好ましいのはNiまたはNi合金を主体としためっき層である。またこうしたNi合金めっきとしては、具体的には、燐を2～7重量%程度含有させたNi-P合金めっきが挙げられる。

【0020】金属めっき層の耐摩耗性をより良好にするという観点からすれば、その厚みも適切に調整するのが良く、手で触れる程度の緩やかな摩耗状況下で使用する場合にはその厚みは5 μm 以上であればその効果が達成されるが、金属との摺動が激しい摩耗状況下で使用する場合には、その厚みは20 μm 以上とすることが好ましい。

【0021】半導体粒子を分散させることによる効果を有効に発揮させる為には、その分散量（含有量）も適切に調整するのが良く、その効果は半導体粒子の種類によっても異なるが、例えば WO_3 Wを用いる場合には、めっき層に対する含有量が0.1重量%以上であることが好ましい。また半導体粒子の含有量の上限については、特に限定されるものではないが、あまり多くを含有させてもその効果が飽和するので3重量%以下であることが好ましい。また本発明で用いる半導体粒子は、その粒径も適切な範囲のものを使用するのが良く、分散のし易さという観点からすれば、0.01～0.1 μm 程度であ

ることが好ましい。

【0022】尚本発明で用いる金属材料としては、その表面に電気めっき法によって金属めっき層を形成できるものであれば、その種類については限定するものではなく、例えばAl、Ti、炭素鋼等が挙げられる。また本発明の表面処理金属材料を製造するに当たっては、上記した趣旨から明らかな様に、価電子帯準位が水/酸素の平衡準位よりも貴である半導体粒子を分散した電気めっき浴を用い、還元性雰囲気で電気めっき層を被覆することにより前記半導体粒子を混合原子価状態とする様にすれば良い。

【0023】以下本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0024】

【実施例】金属材料としてTiを用い、この表面に電気めっき法によって各種の被覆層を形成した。このとき用いためっき浴組成を下記表1、2に示す。

【0025】

【表1】

浴組成	No.					
	1	2	3	4	5	6
硫酸ニッケル6水和物	150	150	150	150	150	150
塩化ニッケル6水和物	150	150	150	150	150	150
硼酸	38	38	38	38	38	38
亜磷酸	—	8	8	—	—	8
磷酸	—	100	100	—	—	100
WO ₃	10	50	50	—	—	0.1
TiO ₂	—	—	50	100	—	—

(単位：g/l)

【0026】

【表2】

浴組成	No.					
	7	8	9	10	11	12
硫酸亜鉛	350	350	—	—	—	—
硫酸アンモニウム	30	30	—	—	—	—
三酸化クロム	—	—	200	200	—	—
硫酸	—	—	2	2	100	100
硫酸スズ(II)	—	—	—	—	55	55
クローレート酸	—	—	—	—	100	100
WO ₃	50	—	50	—	50	—

(単位：g/l)

【0027】得られた各表面処理金属材料について、耐摩耗性、抗菌性および混合原子価状態の有無を調査した。このときの各項目の条件および評価基準は下記の通りである。

【0028】〈耐摩耗性の評価〉JISH8503に規定される砂落し磨耗試験を下記の条件で行い、試験前後の質量変化(摩耗量)を測定し、分散材を含まない場合の摩耗量を1としたときの相対値によって評価した。

研削材：SiC研削材(＃80)

研削材の落下量：5.33±0.17g/sec

試験時間：1200sec(No.1～6、～9、10)、300sec(No.7,8,11,12)

(評価基準)

○：相対値0～0.25%未満

△：相対値0.25～0.50%未満

×：相対値0.50%以上

【0029】〈抗菌性の評価〉大腸菌(ATCC13500)の濃度が 5.0×10^6 (CPU/ml)となる様に調整した液 $50 \mu\text{l}$ をサンプルに接種した後、 30°C で2時間、ブラックライト(ピーク波長: 365 nm , 光量: 300 W/cm^2)を照射した。2時間後の生菌数(菌の生存率: %)を混釈培地菌数測定法によって測定することによって抗菌性を評価した。

(評価基準)

○: 2時間後の菌の生存率20%未満

×: 2時間後の菌の生存率20%以上

【0030】〈混合原子価状態の有無〉 WO_3 が混合原子可状態でないとき(即ち、Wの原子価が6価のみのとき)には、その粒子の色が黄色を呈し、混合原子価状態のときには(即ち、Wの原子価が5価と6価を含むとき)には、その粒子の色が黄色と青色が混在した状態を呈するので、顕微鏡によって粒子の色調を観察することによって混合原子価状態の有無を評価した。

【0031】これらの結果を下記表3、4に示すが、これらから次の様に評価できる。まず WO_3 を適量分散させたNo. 1~3では、 WO_3 を分散させていないもの(No. 4, 5)および WO_3 の分散量が適切でないもの

(No. 6)に比べて、良好な耐摩耗性を示していることが分かる。

【0032】一方、抗菌性に関しては、半導体粒子(WO_3)を含有していないもの(No. 5)やその含有量が少ないもの(No. 5)では、菌の生存率が80~90%であるのに対し、 WO_3 を適量分散させたNo. 1~3では菌の生存率が3~11%と低い値を示していることが分かる。また半導体粒子として、 TiO_2 だけを分散させたもの(No. 4)では、抗菌性は良好であるものの、 TiO_2 が混合原子価状態にならないので、めっき金属と分散材との親和性が低く、耐摩耗性が不足している。

【0033】尚No. 3に示す様に、 WO_3 に加えて混合原子価状態にならない TiO_2 粒子を分散させたものでも、 WO_3 を適正量含んでいる限り、良好な耐摩耗性が発揮されていることが分かる。まためっき金属が、亜鉛、クロム、スズの場合であっても、適正量の WO_3 を分散させたもの(No. 7, 9, 11)では、耐摩耗性および抗菌性のいずれも良好であることが分かる。

【0034】

【表3】

評価項目		No.					
		1	2	3	4	5	6
硬度(HV)		657	743	743	521	515	600
膜厚(μm)		24	30	30	25	21	25
半導体粒子の含有量(重量%)	WO_3	2	5.1	3.5	—	0	0.04
	TiO_2	—	—	2.3	7.2	—	—
菌の生存率(%)		11	3	4	15	90	80
摩耗量 *1		0.22	0.11	0.21	0.67	1.0	0.89
混合原子価状態の有無		有り	有り	有り	無し	無し	有り
評価	抗菌性	○	○	○	○	×	×
	耐摩耗性	○	○	○	×	×	×

*1: No. 4の摩耗量を1としたときの相対値である。

【0035】

【表4】

評価項目		No.					
		7	8	9	10	11	12
硬度 (HV)		252	144	1050	1044	171	80
膜厚 (μm)		24	25	32	29	21	23
半導体粒子 の含有量 (重量%)	W ₀₃	5.0	0	0.2	—	1.8	—
	TiO ₂	—	—	—	—	—	—
菌の生存率 (%)		4	75	15	72	14	85
摩耗量 *2		0.47	1.0	1.0	1.0	0.31	1.0
混合原子価状態 の有無		有り	無し	有り	無し	有り	無し
評価	抗菌性	○	×	○	×	○	×
	耐摩耗性	△	×	○	○	△	×

*2: No. 7, 9, 11の摩耗量は、夫々の比較例No. 8, 10, 12のの摩耗量を1としたときの相対値である。

【0036】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、混合原子価状態で且つ価電子帯準位が水／酸素の平衡準位よりも貴である半導体粒子を分散した電気めっき層を、金属材料の表面に被覆層として形成することによって、

耐摩耗性と抗菌性の両特性に優れた表面処理金属材料が実現でき、こうした表面処理金属材料は冷蔵庫の床や壁、食品産業用機械部品、食品や医療品の台車、昇降台、敷居、更には食品倉庫や厨房、トイレのドアノブ、スイングドア、ラッチ等の素材として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 安永 龍哉
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72)発明者 阪下 真司
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 山田 貞子
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72)発明者 中山 武典
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内